

アルカリハライド結晶におけるM帯及びU帯に関する研究

著者	石井 武比古
号	40
発行年	1962
URL	http://hdl.handle.net/10097/23057

いし い だけ ひ こ
石 井 武 比 古

授 与 学 位	理 学 博 士
学位授与年月日	昭和 37 年 3 月 23 日
学 位 記 番 号	理 博 第 40 号
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科，専攻の名称	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 物理学専攻
学 位 論 文 題 目	アルカリハライド結晶における M 帯及び U 帯に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 上 田 正 康
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 上 田 正 康
	東北大学教授 日 比 忠 俊
	東北大学教授 森 田 章

論 文 目 次

第一章	序 論
第二章	実験方法
第三章	実験結果と考察

論文内容要旨

§ 1 偏光によるM帯の選択的褪色

増加着色せるKCl結晶にF帯の光を照射するとF帯は褪色して、その長波長側に、夫々A, M, R, Nという記号で示される新しい吸収帯が次々に現われる。M帯は、このF褪色の際に、F帯とはつきり分離して現われる最初の吸収帯である。M帯は、偏光を用いた選択的褪色によつて光二色性が誘起されるのが特徴で、発光、吸収にあらわれる光二色性の実験により、M中心の遷移能率 (transition dipole element) が結晶のface diagonalに沿つて方位していることが示されている。本研究では、偏光によるM帯の選択的褪色の温度依存性を観測した。

F褪色によるM帯の生成時の結晶温度と、選択的褪色を行う時の結晶温度をいろいろ変えて、光二色性誘起の様相をみた。選択的褪色は、一つのface diagonalの方向([011]方向)に偏つたM光を照射して行い、それによつて生ずる、照射光の偏光方向と同方向に偏つたM光の吸収 $A^M [011]$ と照射光の偏光方向に直交する方向に偏つたM光に対する吸収 $A^M [0\bar{1}\bar{1}]$ の変化を測定した。-30°C以上の温度では、この選択褪色により常に $A^M [011]$ は減少するが、 $A^M [0\bar{1}\bar{1}]$ は常に減少するとは限らず、増加する場合もみられた。この点に関し、次のごとき事実があることが明らかとなつた。即ち、「M帯生成時の温度より高温で選択的褪色を行う時は $A^M [011]$ も $A^M [0\bar{1}\bar{1}]$ も共に減少し、 $A^M [011]$ の減少量は $A^M [0\bar{1}\bar{1}]$ の減少量より大である。又、M帯生成時の温度より低温で(但し、-30°C以上)選択的褪色を行つた時には、 $A^M [011]$ は減少するが、 $A^M [0\bar{1}\bar{1}]$ は増加する」。

このことより従来の測定者の測定結果の間の不一致の原因が判明した。このように、結晶の熱的な履歴によつて選択的褪色の様相が異つてくることは、選択的褪色を支配するものが、M中心のイオン化とそれによつて生じた電子の再捕獲であり、とくに後者が空格子点複合体の生成等の過程を通して結晶の熱的履歴に支配されるからであると解釈した。

M帯に光二色性を誘起する際の量子効率 η はM帯生成時の熱履歴を一定にしておけば、M中心の濃度、及びR中心、N中心等の存在に関係なく定ることが判明した。この量子効率 η の選択的褪色時の温度に対する依存性は、M帯生成を室温で行つた場合

$$\eta = 1 / (1 + 2.9 \times 10^{-7} \exp 0.55/kT)$$

で与えられることがわかつた。ここにあらわれる活性化エネルギー 0.55 eV はTomikiによつて得られた偏らない光によるM帯の褪色の活性化エネルギー 0.50 eV に近く、光二色性誘起が主としてM中心のイオン化によつていものであることを示す。

この他、F, M, R帯が共存している時にはこれらの帯のうちの任意の一つの帯に光二色性を誘起すると、他の帯にも光二色性が現われること、及び偏つたF光照射を長時間続けるとF帯にside peakがあらわれることが判明した。

§ 2 M中心の熱的回転

高温では、M帯の選択的褪色はM中心の熱的回転によつて著しい影響を受けることがわかつた。このようにM中心が基底状態にある時に熱的な回転を行うことは、高温で、M帯の光二色性が暗中で消失していくことにより明らかである。この光二色性消失の様相を各温度で観測した。この基底状態でのM中心の回転は簡単なlinear theoryで扱い得る筈であり、その結果は、光二色性消失の様相を説明するものでなくてはならない。M中心の遷移能率が、face diagonalに沿つていとした場合と、body diagonalに沿つていとした場合(この可能性は吸収にあらわれる光二色性のみからは完全には除きえない)とをわけて計算した。前者の場合、現在提唱されているM中心のモデルと照し合わせて、M中心回転の様式が1種の場合と2種の場合とにつき計算した。

計算の結果はいずれも $\delta^M = A^M [O11] - A^M [O\bar{1}1]$ が指数函数的に減少すべきことを示すが、観測された $A^M [O\bar{1}1]$ 及び $A^M [O11]$ の変化の様子を説明しうるのは、M 中心の遷移能率が face diagonal に沿っており、回転様式が 1 種しかないとした場合であつた。

δ^M の時間変化曲線より M 中心回転の頻度 $1/\tau$ が各温度について定つた。

この $1/\tau$ は、 $1/\tau = B_0 \exp(-E/kT)$

に従つて変化することがわかり、基底状態に於ける M 中心回転の活性化エネルギーとして $E = 1.0 \text{ eV}$ 、振動数因子として $B_0 = 3.5 \times 10^{10} \text{ sec}^{-1}$ が得られた。これは M 中心の回転がイオン運動の結果として惹起されていると考えて妥当な値である。

§ 3 Br^- イオン又は I^- イオンを含む KCl 結晶の $\text{U} \rightarrow \text{F}$ 変換

U 中心 (ハロゲンイオンを置換した H^- イオン) を含む KCl 結晶は室温で $216 \text{ m}\mu$ にピークをもつ鉤鐘状の吸収帯 (U 帯) を有する。室温でこの結晶に U 光を照射すると U 中心が分解して F 中心が生ずる ($\text{U} \rightarrow \text{F}$ 変換)。 Br^- イオンを含有する KCl 結晶では、 KCl の固有吸収端に Br^- イオンによる吸収が現われる。 Br^- イオンを不純物として含有する KCl 結晶を U 着色し、紫外光を照射した時に起る $\text{U} \rightarrow \text{F}$ 変換を観測した。 $\text{U} \rightarrow \text{F}$ 変換の量子効率 η の値は、照射光の波長が U 帯より短波長側にいくに従つて大きくなり、 Br^- イオンの吸収の始まる波長の位置で極大に達し、これより短波長側では、この極大値と同じ値を保つことがわかつた。固有吸収領域では表面層に極めて高濃度の F 着色が起つているが、この層の厚さは大きくない。これは光の浸透の深さが小さいことによる。従つてこのような光領域では、 $\text{U} \rightarrow \text{F}$ 変換に飽和がみられるが、光照射の初期に於ける η は大きい。これらの測定から、 Br^- イオンの存在によつて生じた光吸収は、自由な励起子を生ずるような光吸収と同様に、そのエネルギーを U 中心に伝達して、これを分解せしめ F 中心を生成せしめるような作用をすることが判明した。

同様の測定を、 I^- イオンを不純物として含有する KCl 結晶について行つた。 I^- イオンによる吸収は、固有吸収に重なるものと、それより長波長に、固有吸収からも U 帯からも分離した位置に現われるものと二つある。 I^- イオンを含む結晶では、 $\text{U} \rightarrow \text{F}$ 変換の量子効率 η のスペクトル分布は I^- イオン吸収の波長領域に極小値を示した。この η のスペクトル分布の曲線と吸収曲線とを比較解析して、 I^- イオンの吸収は、 Br^- イオンの吸収と異り $\text{U} \rightarrow \text{F}$ 変換に有効な光吸収を単に遮蔽しているのみであることが明らかとなつた。 I^- イオンの吸収と Br^- イオンのそのこのような相違は、前者に於ける電子遷移エネルギーが、U 中心のそれと共鳴し得ないことによるものであると解釈した。

数種の $\text{KCl} + \text{KI}$ 結晶につき、結晶中の I^- イオンの濃度を化学定量分析により決定して、吸収曲線と比較することによつて、 I^- イオンによる長波長側の吸収帯の振動子強度として $f = 0.3 \pm 0.04$ なる値が得られた。

§ 4 紫外光領域での光電導

U 着色したアルカリハライド結晶では $\text{U} \rightarrow \text{F}$ 変換が惹起されるような光領域で光電導がみられる。この光電導が U 中心の分解によつて生ずるものであることを確かめるために、 I^- イオンを含む KCl に U 着色した結晶 ($\text{KCl} + \text{KI} + \text{U}$)、U 着色した NaCl 結晶 ($\text{NaCl} + \text{U}$)、一度 U 着色してから U 中心を追出した KCl 結晶 ($\text{KCl} + \text{U} - \text{U}$)、F 着色した KCl 結晶 ($\text{KCl} + \text{F}$)、一度 F 着色してから F 中心を追出した KCl 結晶 ($\text{KCl} + \text{F} - \text{F}$)、高圧水素中で長時間熱した結晶 ($\text{KCl} + \text{H}_2$, $\text{NaCl} + \text{H}_2$)、真空中で熱した結晶 (KCl pure , NaCl pure)、 OH^- イオ

ンを含むKCl結晶 (KCl+OH), OH⁻イオンを含むKClに附加着色した結晶 (KCl+OH + F) の各試料について光電導を測定した。

NaCl+U結晶では, 光電導の量子効率と電子の平均飛程の積 $\eta\omega$ のスペクトル分布がKCl+U結晶と全く同様なものであつた。又結晶を水素放電管からの分光してない紫外光にさらした時に, 光電導が著しく減少することも同様であつた。結晶を紫外光にさらしてから露光面を切り離して測定することにより, この光電導が表面現象ではないことがわかつた。

又, KCl+KI+U結晶で $\eta\cdot\omega$ のスペクトル分布がU \rightarrow F変換の η のスペクトル分布と対応がつき, I⁻イオンによる遮蔽効果が光電導でもみられた。このこともこの光電導が表面現象でないことを示す。KCl+U結晶の光電導は他の処理をしたKCl結晶にみられる光電導より1桁大きく, $\eta\cdot\omega$ のスペクトル分布は他の結晶のそれと異つていた。KCl+OH+F結晶ではOH帯より短波長側の領域では光電導は全くなく, KCl+OH結晶では全波長領域で光電導が全くなかつた。KCl+U結晶に於いて, 固有吸収とU帯の間のU \rightarrow F変換を惹起す光領域での光電導は, 液体空気温度でかなり小さくなり, この温度でU \rightarrow F変換に代りU \rightarrow U₁ or U₂変換が起ることを反映した。以上の測定結果からU中心を含むアルカリハライドのU帯より短波長側にみられる光電導はU \rightarrow F変換に伴つたものであることが結論される。

KCl+F結晶とKCl+F-F結晶の光電導のスペクトル分布の比較から β 吸収 (F中心に局在した励起子吸収) による光電導が存在していることが判明した。これはDexter, Fuchsの示唆した β 吸収によるF中心のautoionizationによるものと思われる。

KCl+F-F, KCl+U-U, KCl+H₂の各結晶にみられる弱い光電導のoriginは明らかでないが, KCl pure, 及びNaCl pure結晶には全く光電導がみられず, 又OH帯にも光電導がないことから, この光電導の担体は結晶中にはじめから混入していた不純物ではなく, 附加着色によつて結晶内に導入されたものであることが明らかとなつた。

論 文 審 査 要 旨

論文は、「アルカリハライド結晶におけるM帯及びU帯に関する研究」と題し、四章よりなる。第一章は序論で、これらの帯に対する従来の研究を概説し、本研究との関連目的について述べたものである。第二章は実験方法で、純粋及び Br^- , I^- イオンを含む結晶の製作M・U帯の導入法及びU中心並びに結晶の特性吸収領域における $\text{U} \rightarrow \text{F}$ 転換の量子効率、光伝導の分光分布測定法について詳細に記述している。第三章は実験結果と考察で、本論文の主要部を占め4節からなっている。第一節はM帯の偏光による褪色の実験結果である。結晶中の格子欠陥に捕獲された電子状態としての諸中心体はF中心以外のものに対しては、その原子論的構造はまだ確立していない。著者は、M帯が偏光照射によつて光二色性を示す事実を基にし、広範な温度域で光二色性の出現過程をしらべ、温度に対する量子効率の変化として $\eta = 1 / (1 + 2.9 \times 10^{-7} \exp^{0.55\text{eV}/kT})$ なる表式を導出した。この式に現われる活性化エネルギーは、M中心の基底状態から光吸収によつて励起状態にあげられた際、この状態と導電帯迄の熱的励起によるエネルギーに等しいことを結論、光二色性の大きさとその成因について定量的な説明を与えた。第二節は、M中心の基底状態におけるre-orientationとelectric dipole transition momentの方向を決定した実験と計算による解析を行つたものである。M帯に光二色性を与え、ある温度で、結晶を暗中に保つと光二色性が次第に消失して行くことを認めた。これは結晶中で、ある方向にdipole momentをもつM中心が過剰に存在していたものが、reorientationを起し均一分布になることを示すものである。この現象を温度の関数として測定し、実験の解析をlinear theoryから行つた。光二色性の吸収、発光のみからは、M中心のtransition momentがface diagonalかbody diagonalに向いているかは、区別出来なかつたが、著者の解析からface diagonalに向いているとした時のみ、光二色性の消失過程の実験を正確に説明し得ることを明確にした。第三節は、励起子と電子捕獲中心の相互作用に関する研究である。励起子によつて結晶中の H^- イオンであるU中心は励起或はイオン化されてF中心を作るというエネルギー転換の問題に対し、localized excitonがU中心に対しどのような振舞をするかについて行つたものである。 Br^- イオンの吸収帯の光照射によつて生ずる局在励起子は、 $\text{U} \rightarrow \text{F}$ 転換に対し光伝導発生と共に、 Cl^- イオンによる自由な励起子と同一の量子効率をもつことを示した。しかし、 I^- イオンによる局在励起子のenergyはU中心に伝達されない。この差違について I^- イオンによる局在励起子のエネルギーは、自由な励起子のエネルギーとの差が大きいため充分な確率をもつて共鳴を起す条件を充たさないことによると推論した。第四節は、特性吸収の立上り領域における光伝導の研究である。U中心の光伝導の分光分布は、 $\text{U} \rightarrow \text{F}$ 転換の量子効率のそれと全く一致したものであるが、特性吸収域の光伝導は結晶の不純物に敏感であるため、励起子によるU中心自体の光伝導であることを確実にするため、U中心を導入する際に介入すると考えられるあらゆる不純物について逐一に比較測定を行い、確実にU中心と励起子の相互作用によるbody effectであることを明らかにした。次に、興味ある事実として β^- 帯の光伝導を測定している。結晶中にF中心が存在すると、これによつてmodifyされた励起子として特性吸収に近く β^- 吸収帯が現われる。F中心を含むKCl結晶の紫外領域での光伝導の分光分布を測定し、 β^- 吸収帯の極大と光伝導の極大が一致することを見出した。これは光吸収によつてF中心の電子がautoionizationを起す可能性について論じたDexter等の理論に対する重要な実験的証明を与えたものと言える。尚、参考論文には、本論文の一部となつたM帯の偏光による吸収測定に関するもの三篇、U中心に関するもの一篇、励起子によるKI中のTlの発光に関するもの一篇、KCl中の I^- ionの吸収帯の振動子強度決定

に関するもの一篇，合計六篇（中二篇は自著）があり，いずれも発表済みのものである。

以上，申請者は，アルカリハライド結晶における電子捕獲状態の研究と結晶中におけるエネルギー転換の問題に対し，多くの研究を行い，この方面の物性研究に貴重な貢献をしたものである。よつて石井武比古の提出した論文は，理学博士の学位論文として合格と認める。